

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

昭61-287932

⑪ Int.Cl.⁴

C 08 J 5/06
D 06 M 11/00

識別記号

CEQ

庁内整理番号

7425-4F
8521-4L

⑬ 公開 昭和61年(1986)12月18日

審査請求 未請求 発明の数 1 (全8頁)

⑭ 発明の名称 ゴム用補強材

⑮ 特 願 昭60-128005

⑯ 出 願 昭60(1985)6月14日

⑰ 発 明 者 荻 野 隆 夫 所沢市北原町870-5 パークハイツ907

⑱ 出 願 人 株式会社ブリヂストン 東京都中央区京橋1丁目10番1号

⑲ 代 理 人 弁理士 杉村 暁秀 外1名

明 細 書

1. 発明の名称 ゴム用補強材

2. 特許請求の範囲

1. 非晶質合金の連続フィラメントであつて、
フィラメント表面に被成した銅めつき層と、
さらにその上面に被成した亜鉛めつき層とを
有し、これによつて優れたゴムとの接着性を
具備してなることを特徴とするゴム用補強材
2. 銅めつき層が厚平均0.01~0.05μmで
あり、また亜鉛めつき層が厚平均0.03~
0.3μmである特許請求の範囲第1項記載の
ゴム用補強材。
3. 銅めつき層及び亜鉛めつき層が非晶質合金
の連続フィラメントによる捻線コードの表面
に被成されたものである特許請求の範囲第1
又は2項記載のゴム用補強材。
4. 銅めつき層及び亜鉛めつき層が非晶質合金
の連続フィラメントによる捻線コードを形成
するフィラメント密着の表面に被成されたも
のである特許請求の範囲第1又は2項記載の

ゴム用補強材。

5. 連続フィラメントが、非晶質合金組成の溶
融体を冷媒中へ噴射する紡糸法により製造さ
れた鉄系非晶質合金のフィラメントである特
許請求の範囲第1、2、3又は4項記載のゴ
ム用補強材。
6. 連続フィラメントが、断面減少率10%以
上の引抜き加工伸線である特許請求の範囲第
5項記載のゴム用補強材。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は、非晶質合金のゴム用補強材としての
適用に関し、最適な表面めつき処理を施すこと
によつて、非晶質合金フィラメントに対するめつき
の密着性と、このめつきを介したゴムとの間の接
着性の増強を図り、ゴムとの接着性が劣るため十
分には發揮し得なかつた非晶質合金の特性、例え
ば高強度、高疲労性、高耐食性などを十分に活用
した、ゴムに対する補強効果を実現し、もつて種
々のゴム製品への非晶質合金の補強材としての適

用を可能にしようとするものである。

現在、非晶質合金はその特異な電氣的、磁氣的性質のために磁性材料などに実用化のための開発研究が進められつつあるが、機械的、化学的性質についても従来の材料に認められない高強度、高耐食性などを示し、構造材料としても非常に注目し得るものがある。例えば、複合材としてゴム用補強材、特にタイヤにおけるベルト及びカーカスプライ材への適用が期待されるからである。

(従来の技術)

近年タイヤにおいては走行寿命、高速行性、安全性などに関して高レベルの性能が要求され、それにこたえるものとして0.7~0.9重量%のCを含む高炭素鋼を90%以上の細ファイラメント鋼線より成るスチールコードを用いた空気入りタイヤが開発され、現在その使用量は急激に伸びつつある。しかしながら、このスチールコードには発錆による強度低下や、ゴム中に含まれた水分に起因する腐食疲労破断及びファイラメント同志が互いにこすれ合つて摩擦するいわゆるフレツティングに

法、又はファイラメント鋼線のじん性向上などの技術が提案されて来ている。

さて、非晶質合金は上述したようにゴム用補強材として、要求される高強度、高ヤング率、高耐疲労性などを兼ね備え、大幅な補強効果の向上を期待できるがその特性を十分に発揮するためには、ゴムとの間にすぐれた接着性を付与することが必要条件となる。

ゴムへの優れた接着を導くためのスチールコードでは、1.0~1.5mm径の線材に対しいわゆる真ちゆうめつきを施し、その後細径ファイラメントまで伸張をすることによつて、その後の加硫時のゴムとの反応性を高め、良好な接着を得ている。

ところが、例えばタイヤコードとして非晶質合金ファイラメントを撚り合わせる形での適用を考えたとき、そのファイラメントは製造法として、溶融金属を噴射し、直接紡糸で上記伸張により得られる程度の径を作製するので、その場合は通常に用いている手法(めつきとその後の伸張)を行うことによる、ゴムとの十分な接着性を期待できない。

由来したファイラメント断面減少に基づく強度低下という欠点が問題視される。

そのような観点において非晶質合金、特に高耐食性、高耐摩耗性を発揮しうるCr、Mo、Niなどを少量含む鉄系非晶質合金ファイラメントを、タイヤ用補強材として用いることができれば耐久寿命を飛躍的に向上させ、また高強度、低比重という特性により使用コード重量が低減でき、同一ゲージ強度下でのタイヤの軽量化が期待できる。

そこで、この非晶質合金をタイヤ、コンベアなどに適用可能とする技術として最近特開昭57-52550号、同57-184248号及び同57-181128号各公報などに示されるように、冷媒中への溶融金属の噴射紡糸により円形断面を持つたファイラメントが比較的安定に連続線として得られる製造技術が確立されつつあり、タイヤへの適用可能性が大きく開けてきた。また、特開昭57-180702号公報その他特開昭59-168748号、同59-168744号明細書において、タイヤ適用のためのコードへの撚線

そこで非晶質合金ファイラメントとゴムとの接着を得るための方法としては主として

- ① 合金内にゴムとの接着を促進しうる金属元素を添加する。
- ② 非晶質合金表面に有機繊維コードにおけると同様な接着剤塗布を行う。
- ③ 非晶質合金表面に施すめつき材料を吟味することなどが考えられる。

従来、これらに対する具体的手法も種々考慮され、例えば①については特公昭58-1248号、同55-45401号及び特開昭57-160702号各公報に、②については特開昭58-94877号明細書に、また③については特公昭57-1597号公報に夫々示されている。

ところが、上記のものに提案されている方法に関しその内容を十分吟味し、可能性、妥当性の評価を行つてみると本質的に接着が不可能なもの、あるいは不十分なものがほとんどであつた。

例えば、①の方法において、特公昭56-1248号及び同55-45401号各公報に開示さ

れているCuの合金中への添加は非晶質形成能を著しく低下させ、現実にはCuの添加された非晶質合金は得られない。また、特開昭57-180702号公報に開示されているようにNi、Coの添加は確かに密着性を向上させるが、安定したレベルを得るためには多くの添加量を必要とし、これは同時に引張強度を低下させ、補強材としての役割をはたすことが困難となる。

②の方法においても、特願昭58-94877号明細書における如く有機繊維コードで通常用いられているレゾルシン-ホルムアルデヒド-ラテックス系接着剤によるディップ処理及び焼付処理により期待どおり初期接着性は良好なレベルに達するが、熱老化条件下及び高湿度雰囲気下などにおける接着安定性が真ちゆうめつきと比べるとかなり劣り、ゴム用補強材として十分ではない。

また、③の方法での非晶質合金に対するめつき処理は、一般に両者間の密着性が悪く、特公昭57-1897号公報に示されるような真ちゆうめつきに関しても非晶質地への密着性は不十分で

そこで、発明者は接着系として強固な化学結合を有効に利用できるめつきによる接着性確保を主眼としてその最適な手法を探索した。

このようなめつきに関して要求されるポイントは、

非晶質合金地とめつき層間に容易に剥離を来さない良好な密着性が得られることと、

めつき-ゴム間において、加硫反応により優れた接着結合反応を引き起こすこと、の二点である。

以上の観点において発明者はめつき材料を種々探索し、先に出願した特願昭60-214091号明細書に示した如く亜鉛めつきにより非晶質合金地との良好なる密着性及びゴムとの反応性を満足し得ることを知見したが、更に検討を重ねた結果、銅めつき層も亜鉛めつき層と同様に非晶質合金地との密着性が極めて優れる傾向を得た。

ところが、この銅めつきはゴムとの反応性が著しく高く、かなり薄いめつき層、例えば電気めつきでコントロールし得る最少の0.01 μ m程度ま

ある。特に、この真ちゆうめつきはそのままの状態ではゴムとの反応性が乏しく伸縮などある程度の加工処理をあたえないとゴムとの接着反応が起こり難い。

以上のように、従来より開示されている技術では、ゴムとの接着性を完全とし、非晶質合金の特性を十分に発揮し、ゴム用補強材として優れた効果を発揮しうるような領域には達し得ないものであつた。

(発明が解決しようとする問題点)

ゴム用補強材として優れた性能を発揮するためには、安定したゴムとの接着を得るための手法の探索が重要な課題となる。前述した如く、その一つの方法としての合金中へ接着に有効な元素を添加することは、安定な接着のためにはその量を多くする必要があり、それは同時に非晶質形成能及び強度等の特性を低下させる可能性が大である。

また、接着剤を塗布する方法は官能基を持たない金属地に対しては本質的に結合力が強くなく、特に湿熱に対する安定性に不安がある。

で銅付着量を抑えても、ゴムとの間にかかなり急激に過剰な硫化物を形成するため、ゴムとの接着を得ることは不可能であつた。

そこで本発明者は、この点を改良すべく更に検討を加えたところ、銅めつき層を非晶質合金表面に被成した後、その上面にさらに亜鉛めつき層を被成する、すなわち銅のゴムに対する活性度を亜鉛により調整する方法を考案し、これにより非晶質合金との密着性に優れかつゴムとの接着も良好となることを見出した。

上記の検討結果に従い、銅めつき処理及びこれに続く亜鉛めつき処理によつて非晶質合金との密着性及びゴム間の接着性の向上を図り、優れたゴム用補強材としての性能、例えば、タイヤのベルトあるいはカーカスに用いた場合における非晶質合金の特性を十分に活かした耐久寿命の向上、及び使用コード重量減によるタイヤの軽量化を達成することがこの発明の目的である。

(問題点を解決するための手段)

この発明は、非晶質合金の連続フィラメントで

あつて、フィラメント表面に被成した銅めつき層と、さらにその上面に被成した亜鉛めつき層とを有し、これによつて優れたゴムとの接着性を具備してなることを特徴とするゴム用補強材である。

この発明の実施態様は次のようにまとめることができる。

1. 銅めつき層が厚平均 $0.01 \sim 0.05 \mu\text{m}$ 、また亜鉛めつき層が $0.08 \sim 0.8 \mu\text{m}$ であること、
2. 銅めつき層、更にその上層の亜鉛めつき層が非晶質合金の連続フィラメントによる燃線コードの表面に被成されたものであること、
3. 銅めつき層、更にその上層の亜鉛めつき層が非晶質合金の連続フィラメントによる燃線コードを形成するフィラメント素線の表面に被成されたものであること、
4. 連続フィラメントが、非晶質合金組成の溶融体を冷媒中へ噴射する紡糸法により製造された鉄系非晶質合金のフィラメントであること、および

に施した上でコードに燃線を行つてもよいが、後者はめつき処理に手間がかかるので、前者の適用がより有利である。

ここに、非晶質合金フィラメントとしては鉄系が特に好適である。すなわち、フィラメントとして連続紡糸可能な非晶質合金にはパラジウム系、鉄系など数系あげられるが、タイヤ適用という観点において、強伸度で現行ピアノ線材と同様あるいはそれ以上が得られるのは鉄系とコバルト系に限られ、そして耐疲労性、耐食性、経済性を考慮すると鉄系に絞られる。

また、好ましくは紡糸時に断面減少率 10% 以上にて伸線加工すると、その加工処理により、強伸度が改良されると同時に非晶質合金と亜鉛めつき間の密着性に関しても紡糸後そのままの状態のものに比べ、より強固な密着性を示す。

(作 用)

この発明における非晶質合金上への銅、更にはその上面への亜鉛という2層のめつきによる接着系においては、ゴムに対して極めて高反応性であ

5. 連続フィラメントが断面減少率 10% 以上の引抜き加工伸線であること、である。

この発明において、銅及び亜鉛めつきは、通常用いられている硫酸塩溶液の如きめつき浴による電気めつきでも、イオンプレーティングなどの乾式処理でもよい。

銅めつきに関して、めつきの平均厚みが $0.01 \mu\text{m}$ 未満ではめつきが不均一となり、同時に銅量が僅かなため亜鉛との間で先に述べたような最適な接着反応が生じ難い。また $0.05 \mu\text{m}$ を超えると、銅のゴムに対する反応性は高くなり過ぎ、亜鉛をかなり厚くしてもコントロールし難く、従つて $0.01 \sim 0.05 \mu\text{m}$ の範囲とするのが妥当である。

亜鉛めつきに関しては、上述した銅の反応を最適に調整するために亜鉛めつき厚を銅に対し平均厚として $8 \sim 8$ 倍程度にする必要があり、 $0.08 \sim 0.8 \mu\text{m}$ の範囲が妥当である。

このめつき処理は、燃線後のコードについて施しても、またコードに燃線前のフィラメント素線

る銅層を亜鉛層で被覆し加硫中に亜鉛層を介して拡散する銅元素をコントロールして最適な接着反応を引き起こすものであり、換言すれば、加硫中に銅と亜鉛の相互拡散により一部にその合金である真ちゆうを形成し、ゴムとの結合反応を促進し得るものと考えられる。ただし、このようなめつき処理による場合は、銅が本来合金状態でなく単体として存在するため、真ちゆう中の銅と比較すると反応性が高く、そのめつきの付着量において真ちゆうと異なりかなり銅に対する亜鉛の量を多くする必要がある。例えば、現在現行鋼材に対して用いられている銅/亜鉛の比は $8/4 \sim 7/8$ であるが、この発明における2層めつきの場合は前述した如く $1/8 \sim 1/6$ 程度に亜鉛層を厚くする必要がある。

(実施例)

次にこの発明を図面を参照して実施例につき説明する。

1. $\text{Fe}_{70}\text{Cr}_8\text{Si}_{10}\text{Br}_{12}$ よりなる組成に溶製した合金母材を用いて、先端にノズル孔を持つ石英管内で

約1200℃に加熱溶融し、次に約5℃に冷却した水中にノズル孔を通してアルゴンガスで噴射する紡糸法により、1ロット約500m単位の非晶質合金フィラメントを作製した。

その紡糸径は約0.14mmφであり、その後ダイス数個用い0.12mmφまで伸線加工(断面減少率26%)し、得られたフィラメントを要線としてタイヤ用コードに捻り上げ、この場合捻り構造を第1図のような7×4×0.12mmφとし、捻糸条件はチューブラー方式にて捻スピード10m/minとした。第1図中1はフィラメント、2はストランド、3はコードである。

この捻線コードに対し種々厚みを変更し、鋼めつき、更にその上面への亜鉛めつき処理を行ないタイヤに適用した。

タイヤの新品時及びドラム走行後における接着性を、真ちゆうめつきされた現行高炭素鋼コードを対比として確認した。

タイヤへの適用法、ドラムでの試験条件は以下の通りである。

タイヤサイズ : 750R16

適用法 : 第2図に示した8枚

ベルト4を持つたタイヤに最外層ベルト5として上記捻線コードを適用した。ベルトトリートの打ち込みは幅25mm当り24本とした。尚第2図中6はカーカスである。

ドラム条件 : 速度…60km/h、

荷重…JIS100%負荷、

内圧…80kg/cm²、

走行距離…40,000km

新品時及びドラム走行後の接着性は、タイヤより最外層ベルト部を切り出し、これを接着性テストサンプルとして評価した。その結果を次の第1表に示す。

第 1 表

No.	コード素材	表面処理		タイヤ新品時		タイヤ走行後(4万km)	
		鋼めつき厚(μm)	亜鉛めつき厚(μm)	接着力(kg/本)	ゴム付着状態(%)	接着力(kg/本)	ゴム付着状態(%)
実施区分	1	非晶質合金	なし	なし	0.3	0	—
	2	"	0.005	0.02	2.0	50	1.6
	3	"	"	0.09	1.9	50	1.6
	4	"	"	0.20	1.8	40	1.5
	5	"	"	0.40	1.6	40	1.4
	6	"	0.03	0.02	0.7	10	—
	7	"	"	0.09	2.9	90	2.6
	8	"	"	0.15	2.8	85	2.5
	9	"	"	0.35	2.2	60	1.7

第 1 表 (つづき)

	No	コード基材	表面処理		タイヤ新品時		タイヤ走行後 (4万km)	
			銅めつき厚 (μm)	亜鉛めつき厚 (μm)	接着力 ($\text{kg}/\text{本}$)	ゴム付着状態 (%)	接着力 ($\text{kg}/\text{本}$)	ゴム付着状態 (%)
実施例区分	10	非晶質合金	0.07	0.02	0.2	0	—	—
	11	"	"	0.09	0.8	10	—	—
	12	"	"	0.20	1.0	25	—	—
	18	"	"	0.40	1.7	40	1.4	85
比較	14	現行高炭素鋼材	真ちゆうめつき 0.8 μm		2.9	95	2.6	85

第1表中のめつき厚は、めつき後のコードを酸あるいはアルカリ溶液に浸漬して銅めつき層及び亜鉛めつき層を夫々溶出させ、かかる溶出液を2〜3倍に希釈して原子吸光分光光度計によりコードへの付着量を定量化し、この付着量より算出した。

また接着力は、1本当りの剥離抗力で示した。

更に、ゴム付着状態はコード上のゴム被覆面積のコード表面積に対する百分率で表わした。

尚、銅めつき処理及び亜鉛めつき処理は以下の条件のような電気めつき処理により検討した。

銅めつき処理

めつき浴組成：ピロリン酸銅 100 g/l
ピロリン酸カリウム 850 g/l
PH：8.5

電流密度：2 A/dm²

亜鉛めつき処理

めつき浴組成：硫酸亜鉛 220 g/l
PH：2

電流密度：3 A/dm²

めつき厚は夫々処理時間により変更した。

銅めつきを形成させ、更にその上に亜鉛めつきを施した非晶質合金コードは、タイヤ新品時、走行時とも良好な接着レベルを示し、特に銅めつき厚が0.01〜0.05 μm 、亜鉛めつき厚が0.08〜0.8 μm の範囲にあるものは、真ちゆうめつきされた現行高炭素鋼コードと同等、あるいはそれ以上の接着安定性を示すことが確認された。

2次に、実施例1と同様の方法により作製した非晶質合金フィラメントを用い、フィラメント露出の状態に接着確保のための銅めつき処理及び更にその上面への亜鉛めつき処理を行った後、燃合せた燃線コードにおいて接着性を確認した。

実施例1におけるめつき処理は燃合わせた後の燃線コードに対し施したものであるが、この処理サンプル(68, 7, 8及び18)の実績値も再掲して参考とした。コード構造、燃線法及び条件タイヤへの適用法、走行条件は実施例1に準じ、その結果を第2表に示す。

第 2 表

	No.	コード基材	表 面 処 理		タイヤ新品時		タイヤ走行後(4万km)	
			銅 めつき厚(μm)	亜 鉛 めつき厚(μm)	接着力 (kg/本)	ゴム付着状態 (%)	接着力 (kg/本)	ゴム付着状態 (%)
実施 区分	15	非晶質合金	0.005	0.09	2.0	55	1.5	45
	16	"	0.08	"	3.0	90	2.7	85
	17	"	"	0.20	2.8	90	2.6	85
	18	"	0.07	0.40	1.6	40	1.5	35
参 考	8	"	0.005	0.09	1.9	50	1.6	40
	7	"	0.08	"	2.9	90	2.6	90
	8	"	"	0.20	2.8	85	2.5	80
	18	"	0.07	0.40	1.7	40	1.4	35

異相状態でめつき処理した場合も熱線コード状態でめつき処理したものとはほぼ同一の良好な接着レベルが得られることを確認できた。

尚、めつき厚みの定量法、接着性評価法及びめつき処理のための浴組成、条件等は実施例 1 と同一にした。

3. $Fe_{70}Cr_5Si_{10}B_{15}$ よりなる組成に溶製した合金母材を用い、先端にノズル孔を持つ石英管内で約 1200℃ に加熱溶融した後、高速回転しつつある銅製水冷ロール上にアルゴンガスで噴射することにより 1 ロット約 200 本長さにて幅 8 mm × 厚み 30 μm の非晶質合金リボン状の薄帯サンプルを作製した。

次に、得られた薄帯サンプルに対しその表面に実施例 1 と同様の方法によりめつき処理を行い、ゴムとの接着性を確認した。その結果を第 3 表に示す。

第 3 表

No.	表面処理		はく離抗力(kg/本)	ゴム付着状態(%)
	銅めつき厚(μm)	亜鉛めつき厚(μm)		
19	なし	なし	0.1	0
20	0.005	0.09	0.7	50
21	0.08	0.09	1.9	100
22	"	0.15	1.8	95
23	0.07	0.40	0.6	40

接着性は、サンプルを埋込んだゴムより薄帯サンプルを剝離するテストで評価し、実施例 1 に準じ銅及び亜鉛めつきの付着厚み、剝離抗力及び薄帯リボン表面上のゴム被覆率で表わした。尚、めつき厚は実施例 1 と同様の方法により測定した。

表 3 に見る如く実施例 1 と同様に、銅めつきを形成させ、更にその上に亜鉛めつきを施した非晶質合金コードはゴムに対し良好な接着性を示し、特に銅めつき厚が 0.01 ~ 0.05 μm、亜鉛めつき厚が 0.08 ~ 0.2 μm の範囲内にあるものは極

めて優れた接着性を示すことが確認された。

(発明の効果)

非晶質合金フィラメントをゴムの補強材とする場合において、該フィラメント表面に銅めつき層を被成し、更にその上面に亜鉛めつき層を被成することにより、該フィラメントのゴムに対する接着性を格段に増強して、該フィラメントの具備する特性を最大限活用することができる。

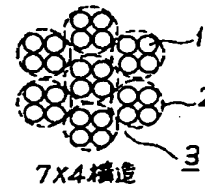
4. 図面の簡単な説明

第1図はコードの断面図、

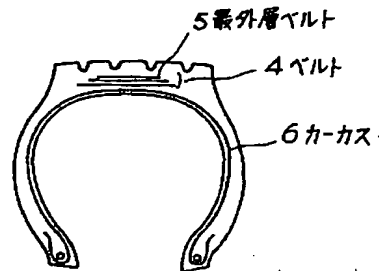
第2図はタイヤの断面図である。

- | | |
|--------------|--------------|
| 1 ... フィラメント | 2 ... スtrand |
| 3 ... コード | 4 ... ベルト |
| 5 ... 最外層ベルト | 6 ... カークス |

第 1 図



第 2 図



手 続 補 正 書

昭和60年 9 月 2 日

特許庁長官 宇 賀 道 郎 殿

1. 事件の表示

昭和60年 特 許 願 第 128005号

2. 発明の名称

ゴム用補強材

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

(529) 株式会社ブリヂストン

4. 代 理 人

住 所 東京都千代田区霞が関三丁目2番4号
霞山ビルディング7階 電話(581) 2241番 (代表)

氏 名 (5925) 弁 理 士 杉 村 曉 秀

住 所 同 所

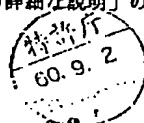
氏 名 (7205) 弁 理 士 杉 村 興 作

代理人弁理士 杉 村 曉 秀
外 1 名

5. 補 正 の 対 象 明細書の「発明の詳細な説明」の欄

6. 補正の内容(別紙の通り)

1. 明細書第3頁第14行の「細細フィラメント」を「細フィラメント」に訂正する。
2. 同第14頁第19行の「 $Fe_{70}Cr_8Si_{10}Br_{12}$ 」を「 $Fe_{70}Cr_8Si_{10}B_{12}$ 」に訂正する。
3. 同第16頁第9行の「 60 kg/cm^2 」を「 6.0 kg/cm^2 」に訂正する。



方式
審 査
—302—